

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-271145

(43)Date of publication of application : 05.10.1999

(51)Int.Cl.

G01J 5/02

(21)Application number : 10-075389

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 24.03.1998

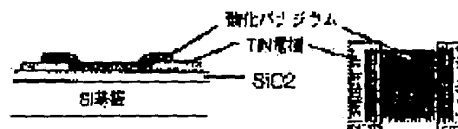
(72)Inventor : SATO TAKEHIKO  
YAMADA AKIRA  
UMEMURA TOSHIO  
UCHIKAWA HIDEFUSA  
MATSUNO SHIGERU

(54) DETECTION FILM FOR USE IN BOLOMETER AND ITS FORMATION, AND BOLOMETER ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a detection film for use in bolometers which is formed of a vanadium dioxide layer not bringing about a phase transition in a wide temperature range, by forming a crystal of vanadium oxide so that a c-axis is orientated perpendicularly to a surface of an insulating substrate.

SOLUTION: This is a detection film formed of a vanadium dioxide phase on an insulating substrate and used in a bolometer which measures a resistance of the vanadium dioxide phase, thereby measuring an intensity of irradiated radiation energy. A crystal of vanadium dioxide forming the vanadium dioxide phase is formed so that a c-axis is orientated in a direction perpendicular to a surface of the insulating substrate. A phase transition point is prevented from being generated in a temperature range of about 25-125° C, enabling highly accurate measurement with no hysteresis in measured results. In order to manufacture a bolometer element, for instance, a TiN film is formed on a silicon substrate having an SiO<sub>2</sub> film on a surface, and a thin film of vanadium dioxide is formed on the TiN film with the use of a sputtering apparatus.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application]

other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998, 2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-271145

(43) 公開日 平成11年(1999)10月5日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

G 0 1 J 5/02

識別記号

F I

G 0 1 J 5/02

B

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平10-75389

(22) 出願日 平成10年(1998)3月24日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 佐藤 剛彦

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(72) 発明者 山田 朗

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(72) 発明者 梅村 敏夫

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

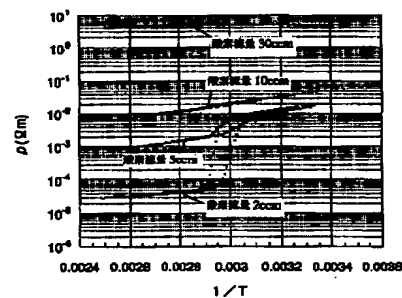
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ボロメータ用検知膜とその製造方法、及びボロメータ素子

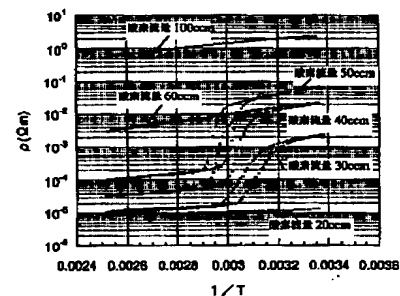
(57) 【要約】

【課題】 赤外線検知素子等に用いるボロメータ用検知膜において、25℃から120℃の温度領域で、相転移の発生しない二酸化バナジウム層からなるボロメータ用検知膜を提供する。

【解決手段】 絶縁性基板上に形成されたボロメータ用検知膜を、絶縁性基板の表面に垂直な方向に配向したc軸を有する二酸化バナジウム結晶より形成する。



a) Ar/O<sub>2</sub>系VO膜 (基板温度400℃)



b) N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>系VO膜 (基板温度400℃)

抵抗率の温度特性の比較

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 絶縁性基板上に形成された二酸化バナジウム層からなり、該二酸化バナジウム層の抵抗を測定して照射された輻射エネルギー強度を測定するボロメータ用検知膜であって、

上記二酸化バナジウム層を形成する二酸化バナジウムの結晶が、そのc軸が上記絶縁性基板の表面に対して垂直な方向に配向するように形成されたことを特徴とするボロメータ用検知膜。

【請求項2】 上記二酸化バナジウム層が、少なくともバナジウム、酸素、及び窒素を含むことを特徴とする請求項1に記載のボロメータ用検知膜。

【請求項3】 上記二酸化バナジウム層が、少なくとも窒素を含み、該窒素の含有量が、10atm%以下であることを特徴とする請求項1に記載のボロメータ用検知膜。

【請求項4】 上記二酸化バナジウム層が、バナジウム原子と窒素原子との結合を含む構造を有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のボロメータ用検知膜。

【請求項5】 絶縁性基板上に、該絶縁性基板の表面に対して垂直な方向にc軸が配向した二酸化バナジウム結晶を形成するボロメータ用検知膜の製造方法であって、バナジウムをターゲットとし、窒化性ガスと酸化性ガスとの混合ガスを用いた反応性スパッタ法により、上記絶縁性基板上に二酸化バナジウム結晶を形成することを特徴とするボロメータ用検知膜の製造方法。

【請求項6】 上記窒化性ガスとして窒素ガスを、上記酸化性ガスとして酸素ガスを、総流量に対する酸素流量の比が、0.2～0.4であることを特徴とする請求項5に記載のボロメータ用検知膜の製造方法。

【請求項7】 絶縁性基板上に、該絶縁性基板の表面に対して垂直な方向にc軸が配向した二酸化バナジウム結晶を形成するボロメータ用検知膜の製造方法であって、バナジウム酸化物をターゲットとし、少なくとも窒化性ガスを用いた反応性スパッタ法により、上記絶縁性基板上に二酸化バナジウム結晶を形成することを特徴とするボロメータ用検知膜の製造方法。

【請求項8】 上記窒化性ガスが、窒素ガスであることを特徴とする請求項7に記載のボロメータ用検知膜の製造方法。

【請求項9】 上記絶縁性基板の温度が、300～400℃であることを特徴とする請求項5～8のいずれかに記載のボロメータ用検知膜の製造方法。

【請求項10】 絶縁性基板上に、2つの電極と、該電極間を接続するボロメータ用検知膜とを備え、該電極間の抵抗を検出して、該ボロメータ用検知膜への輻射エネルギー強度を測定するボロメータ素子であって、上記ボロメータ用検知膜が、そのc軸が上記絶縁性基板の表面に対して垂直な方向に配向するように形成された

二酸化バナジウムからなることを特徴とするボロメータ素子。

【請求項11】 上記電極が、白金又はバナジウムから形成されることを特徴とする請求項10に記載のボロメータ素子。

【請求項12】 上記電極が窒化チタンから形成され、該電極と上記ボロメータ用検知膜との間に、白金又はバナジウムから形成されるバッファ層を備えることを特徴とする請求項10に記載のボロメータ素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ボロメータ用検知膜に関し、特に、赤外線検知素子等のボロメータ素子に用いられるボロメータ用検知膜に関する。

## 【0002】

【従来の技術】赤外線検知素子に用いられるボロメータ用検知膜は、一般に、約25℃から125℃の温度領域で使用されるが、その特性としては、第1に、ボロメータ素子とともに集積化される読み出し回路等との電気的な整合、ノイズとの兼ね合いから、抵抗率（体積抵抗率）は、素子形状、サイズにもよるが、概略、数mΩm～数10mΩm程度であることが必要である。また、第2に、抵抗率の温度に対する変化率（以下「TCR」という。）は、大きい方が検出精度の点から好ましいが、過大となった場合は、逆に、厳密な温度制御が必要となるとともに、残像などの影響が発生しやすくなるため、TCRの絶対値が、2～5%/K程度となることが必要である（以下、TCRについては、絶対値で示す）。

【0003】これに対して、各種材料の検討を行った結果、金属系材料は、十分に低い抵抗率を示すが、TCRが最大でも0.7%/K程度と小さく、ボロメータ用検知膜としては不適當であった。

【0004】また、サーミスタと呼ばれる一群の酸化物半導体は、比較的低い抵抗率を有し、かつ、TCRも大きい、一般的には、抵抗率が高い材料では、比較的大きなTCRを示すが、抵抗率が低い材料になるにつれてTCRも低下し、例えば、27℃において、絶対値として2%/K以上のTCRを有する材料では、抵抗率を100mΩm以上とすることは困難であり（セラミック工学ハンドブック第1版、1989年、社団法人日本セラミックス協会編、技報堂出版、1834頁参照）、抵抗率が小さく、かつTCRが大きい材料を得ることは困難であった。

【0005】一方、バナジウム酸化物は、バナジウムの価数及びその含有酸素量によって多様な結晶相を持ち、その特性も、その結晶相により変化し、特に、二酸化バナジウムでは、上記第1及び第2の条件を備えた特性を有するボロメータ用検知膜の形成が可能となる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】二酸化バナジウムは、

66℃近傍に、結晶構造が変化する相転移点を有し、かかる相転移に伴ってTCRも大きく変化する。これに対して、米国特許5,450,053号公報では、かかる相転移を利用することによりTCRを大きくできることが記載されているが、かかる相転移点を挟んだ温度領域でボロメータ素子を用いた場合、相転移を挟む抵抗率の変化により、測定データがヒステリシスを有し、測定精度が低下する。また、2次元赤外線画像検知器等に用いた場合には、ヒステリシスの発生は残像の原因ともなり、高精度、高感度な検知レベルが要求されるボロメータ素子に用いることは困難であった。また、ヒステリシスの影響を受けないためには、相転移点を挟まない温度領域でボロメータ素子を使用することが必要となるが、上述のように二酸化バナジウムの相転移点は66℃近傍であるため、25℃から120℃程度の広い温度領域での使用ができなかった。なお、使用温度領域内で、ボロメータ素子を温度Aから他の温度Bに変化させた後、再び温度Aに戻して測定した抵抗率が、温度Aにおける元の抵抗率に対して、誤差±1%範囲に入る場合は、ヒステリシスがないものと定義する。一方、二酸化バナジウム以外の他のバナジウム酸化物では、 $10^{-5}\Omega\text{m}$ 以下のように低抵抗率であったり、又は、数 $100\text{m}\Omega\text{m}$ 以上と高抵抗率であったりするため、上記特性が得にくく、又、測定結果の再現性、安定性といった面でも制御が困難であった。そこで、本発明は、25℃から120℃程度の広い温度領域において、相転移が発生しない二酸化バナジウム層からなるボロメータ用検知膜を提供することを目的とする。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】そこで、発明者らは鋭意研究の結果、絶縁性基板上に形成された二酸化バナジウム結晶を、絶縁性基板の表面に垂直方向に配向したc軸を備えた結晶とすることにより、25℃から120℃程度の温度領域において相転移のない二酸化バナジウム薄膜が得られること、又、二酸化バナジウム薄膜中に窒素を含有することにより、c軸配向した二酸化バナジウム薄膜を再現性良く形成できることを見出し、本発明を完成した。ここで、二酸化バナジウムのc軸とは、二酸化バナジウムの(001)面に垂直な結晶軸、即ち、

【001】方向の結晶軸をいう。

【0008】即ち、本発明は、絶縁性基板上に形成された二酸化バナジウム層からなり、該二酸化バナジウム層の抵抗を測定して照射された輻射エネルギー強度を測定するボロメータ用検知膜であって、上記二酸化バナジウム層を形成する二酸化バナジウムの結晶が、そのc軸が上記絶縁性基板の表面に対して垂直な方向に配向するように形成されたことを特徴とするボロメータ用検知膜である。ボロメータ用検知膜に、二酸化バナジウムを用いることにより、約25℃から125℃の温度領域で、抵抗率が数 $\text{m}\Omega\text{m}$ ～数 $10\text{m}\Omega\text{m}$ 程度、TCRの絶対値

が2～5%/K程度と、良好な特性を得ることが可能となるが、二酸化バナジウムは66℃近傍の相転移点を有し、かかる相転移点を挟んでTCRが大きく変化するために、測定結果がヒステリシスを有するようになり、測定精度が低下する。これに対して、絶縁性基板の上の二酸化バナジウム層を、そのc軸が上記絶縁性基板の表面に対して垂直な方向に配向するように形成することにより、約25℃から125℃の温度領域で、相転移点を有さないようになり、測定結果がヒステリシスを持たず、高精度の測定を行うことが可能となる。

【0009】上記二酸化バナジウム層は、少なくともバナジウム、酸素及び窒素を含むことが好ましい。c軸が絶縁性基板の表面に対して垂直な方向に配向する二酸化バナジウム層を安定して得ることができるからである。

【0010】上記二酸化バナジウム層は、少なくとも窒素を含み、該窒素の含有量が、 $10\text{atm}\%$ 以下であることが好ましい。特に、二酸化バナジウム層が $10\text{atm}\%$ 以下の窒素を含むことにより、c軸が絶縁性基板の表面に対して垂直な方向に配向する二酸化バナジウム層を安定して得ることが可能なる。

【0011】上記二酸化バナジウム層は、バナジウム原子と窒素原子との結合を含む構造を有することが好ましい。

【0012】また、本発明は、絶縁性基板上に、該絶縁性基板の表面に対して垂直な方向にc軸が配向した二酸化バナジウム結晶を形成するボロメータ用検知膜の製造方法であって、バナジウムをターゲットとし、窒化性ガスと酸化性ガスとの混合ガスを用いた反応性スパッタ法により、上記絶縁性基板上に二酸化バナジウム結晶を形成することを特徴とするボロメータ用検知膜の製造方法でもある。

【0013】上記窒化性ガスとして窒素ガスを、上記酸化性ガスとして酸素ガスを、総流量に対する酸素流量の比が、0.2～0.4であることが好ましい。総流量に対する酸素流量の比を、0.2～0.4とすることにより、他の結晶構造の混在しない二酸化バナジウム結晶を再現性良く形成できるからである。

【0014】また、本発明は、絶縁性基板上に、該絶縁性基板の表面に対して垂直な方向にc軸が配向した二酸化バナジウム結晶を形成するボロメータ用検知膜の製造方法であって、バナジウム酸化物をターゲットとし、少なくとも窒化性ガスを用いた反応性スパッタ法により、上記絶縁性基板上に二酸化バナジウム結晶を形成することを特徴とするボロメータ用検知膜の製造方法でもある。

【0015】上記窒化性ガスは、窒素ガスであることが好ましい。窒素ガスを用いることにより、酸素ガスに対する混合率を比較的大きくでき、窒素ガスの流量調整の精度が向上するからである。これにより、所定のボロメータ用検知膜を再現性良く作製することが可能となる。

【0016】上記絶縁性基板の温度は、300～400℃であることが好ましい。かかる温度領域を用いることにより、他の結晶構造の混在しない二酸化バナジウム結晶を再現性良く形成できるからである。

【0017】また、本発明は、絶縁性基板上に、2つの電極と、該電極間を接続するボロメータ用検知膜とを備え、該電極間の抵抗を検出して、該ボロメータ用検知膜への輻射エネルギー強度を測定するボロメータ素子であって、上記ボロメータ用検知膜が、そのc軸が上記絶縁性基板の表面に対して垂直な方向に配向するように形成された二酸化バナジウムからなることを特徴とするボロメータ素子でもある。

【0018】上記電極は、白金又はバナジウムから形成されることが好ましい。かかる電極材料を用いることにより、ボロメータ用検知膜と電極との界面における接触抵抗を低減できるからである。

【0019】上記電極が窒化チタンから形成される場合は、該電極と上記ボロメータ用検知膜との間に、白金又はバナジウムから形成されるバッファ層を備えることが好ましい。かかるバッファ層を備えることによっても、ボロメータ用検知膜と窒化チタン電極との界面における接触抵抗を低減できるからである。また、窒化チタンを電極材料に用いることにより、電極の加工が容易となる。

#### 【0020】

【発明の実施の形態】本発明では、多様な酸化数を持つ酸化バナジウム系の薄膜を形成し、上記所望の特性を備えたボロメータ用検知膜を得る条件を見出すために、まず、金属バナジウムをターゲットとし、アルゴン／酸素混合ガスを反応ガス（スパッタガス）として用いた反応性物理蒸着法（反応性スパッタ法）により、ボロメータ用検知膜の作製を試みた。かかる方法を採用することにより、ボロメータ用検知膜中の酸素量、及びバナジウムの酸化数を制御することが可能となった。

【0021】次に、25℃～125℃の温度領域で、相転移点を有しない酸化バナジウム膜を得べく、ボロメータ用検知膜形成時のアルゴン／酸素の流量比、及び基板温度を変化させ、最適なボロメータ用検知膜及びその作製条件を検討した。

【0022】この結果、試料温度300～400℃の条件下で作製した酸化バナジウム薄膜が、絶縁性基板に対して垂直方向にc軸が配向した二酸化バナジウムの結晶構造を有し、かつ、かかる薄膜では、25℃～125℃の温度領域において、相転移点を有しないことを見出した。

【0023】しかし、スパッタガスとしてアルゴン／酸素の混合ガスをを用いた場合、上記所望の二酸化バナジウム薄膜を得るためには、アルゴン流量に対して非常に少量の酸素流量を混合する必要がある、特性の制御が困難であるとともに、再現性も悪いことが分かった。

【0024】これに対して、スパッタガスとしてアルゴンの代わりに、N<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>等の窒化性ガスをを用いた場合には、アルゴンガスよりバナジウムターゲットに対するスパッタ効率が小さいため、酸素に対する流量比を大きくできることを見出し、アルゴンの代わりに窒素を混合することを検討した。

【0025】まず、アルゴン／酸素の混合ガス中のアルゴンを、窒素で置き換える実験を行った（アルゴンに対する窒素の混入比は、0%＜X≤100%）。また、窒素とアルゴンの比率を変化させることにより、ボロメータ用検知膜中に取り込まれる窒素量の最適条件も調べた。また、酸素の流量も変化させることにより、ボロメータ用検知膜の酸化数の最適条件も検討した。

【0026】かかる検討の結果、以下の実施の形態に示すような窒素／酸素混合ガスをを用いたスパッタ法により、窒素を含んだ二酸化バナジウムからなるボロメータ用検知膜を用いることにより、上述のボロメータ素子に要求される抵抗率等を備え、かつ、ボロメータ素子の使用温度領域（25～125℃程度）において、相転移点を有しないボロメータ用検知膜が得られることを見出した。以下、その内容について、実施の形態1～3に詳説する。

【0027】実施の形態1. 本発明の実施の形態1について、図1、2を参照して説明する。一般に、酸化バナジウム薄膜は、スパッタ法により形成されるが、本実施の形態では、3インチ径の金属バナジウムのターゲットを用い、反応ガス（スパッタガス）に、窒素／酸素混合ガス、又はアルゴン／酸素混合ガスをを用いたRFマグネトロンスパッタ法により、酸化バナジウム薄膜を作製した。かかる酸化バナジウム薄膜は、表面が熱酸化された（酸化膜の膜厚：5000Å）Si基板上に形成される。窒素／酸素反応ガス、アルゴン／酸素反応ガス、双方の総流量は、200ccm一定とし、かかる条件下で、流量比を変化させた。また、Si基板の基板温度は、250℃～400℃の範囲で変化させた。スパッタ出力は100W（ターゲットは3インチφ）、ガス圧は7.5mTorr一定とした。

【0028】図1は、酸化バナジウム薄膜の抵抗率の測定工程の一例を示すものである。表面が酸化されたSi基板上に、スパッタ法により形成された酸化バナジウム薄膜は、その表面上に、1mm角の白金電極が1mm間隔で形成され、4端子法により抵抗率が測定される。抵抗率測定は、ボロメータ素子の使用温度領域である25℃～120℃の温度範囲で行い、昇温、降温過程において、1℃間隔で抵抗率を測定し、相転移の有無、ヒステリシスの有無を確認した。また、絶対温度Tの逆数と、抵抗率ρの対数（log ρ）とをプロットし（図2）、 $\rho = \rho_0 \exp(B/T)$ の関係より、サーミスタ定数Bを算出し、その測定結果により、27℃における抵抗率の変化率（TCR）を求めた。また、作製した

酸化バナジウム薄膜は、X線回折により回折チャートを測定し、ASTM（アメリカ材料試験協会）のASTMデータを用いて結晶構造の同定を行った。

【0029】この結果、反応ガスとして、アルゴン／酸素混合ガスを用いた場合、窒素／酸素混合ガスを用いた場合、双方に共通して、流量比の変化に伴い、形成された酸化バナジウム膜の結晶構造、電気特性が変化していることがわかった。ここで、酸化バナジウムの電気特性は、結晶構造に大きく依存しているため、流量比を制御することにより、酸化バナジウムの結晶構造の制御が可能となる。また、酸化バナジウムの結晶構造をXRD（X線回折）解析で調べたところ、4価のバナジウムからなるVO<sub>2</sub>（二酸化バナジウム）、V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>、V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>、5価のバナジウムからなるV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の結晶が認められた。

【0030】図2に、アルゴン／酸素混合ガス、窒素／酸素混合ガスを用いて、基板温度400℃で形成した酸化バナジウム薄膜の抵抗率の測定温度依存性を示す。図2（a）は、アルゴン／酸素混合ガスを用いた場合、図2（b）は、窒素／酸素混合ガスを用いた場合であり、横軸は絶対温度の逆数、縦軸は抵抗率を示す。また、図3に、基板温度が300℃、及び400℃の条件で形成した酸化バナジウム薄膜の結晶構造の解析結果と、その電気特性を示す。かかる電気特性は、上記図2の測定結果を元に表したものである。

【0031】図3に示すように、反応ガスとして、アルゴン／酸素混合ガス（図3（a））、窒素／酸素混合ガス（図3（b））のいずれを用いた場合も、基板温度が300℃、400℃の双方の条件において、高い酸素流量比（図3の右側）で形成した酸化バナジウムは、XRD解析におけるピークが、V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>、V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の結晶であることを示していたが、電気特性としては、抵抗

### 高TCRVO膜の特性

	基板温度 (℃)	O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 比 O <sub>2</sub> /Ar比	抵抗率 (mΩm)	TCR (%)	XRDピーク強度										
					M	VO2			V4O9		V3O7		V2O5		
						(001)	(002)	(003)	(202)	(011)	-111	(020)	(600)	(001)	(002)
Ar/O2	400	10/200	45.3	2.79	65	143	73	43			221	83			
	300	5/200	685	2.32		146	73	68	233		145	321		198	
N2/O2	400	60/200	20.5	2.59			63								
	300	40/200	18.5	2.79		158	88	56	143						

【0036】表1より明らかなように、アルゴン／酸素混合ガスを使用した場合と、窒素／酸素混合ガスを使用した場合とを比較すると、ボロメータ用検知膜の抵抗率は、窒素／酸素混合ガスの場合よりも、アルゴン／酸素混合ガスの場合の方が、大きくなっている。これは、アルゴン／酸素混合ガスを使用した場合、XRDのピーク強度の解析結果から分かるように、c軸に配向した二

抗率が非常に高く、目標とするボロメータ用検知膜（抵抗率：数mΩm～数10mΩ）としては、不適当であった。また、アモルファス状態となった領域でも、同様に、抵抗率が非常に高くなった。

【0032】また、低い酸素流量比（図3の左側）で形成された薄膜（以下、「M相」という。）では、測定温度27℃近傍では、数mΩm～数10mΩの抵抗率を有するものが多く、ボロメータ用検知膜としての条件を備えるが、その殆どの薄膜が、60℃近傍に相転移点を有し、かかる相転移点を挟んだ領域でボロメータ素子として使用した場合、相転移による抵抗率の温度変化に伴うヒステリシスを有するため、測定誤差が大きくなり、ボロメータ用検知膜としては不適当であった。

【0033】一方、図3中に、「c軸配向VO<sub>2</sub>」として表した酸化バナジウム薄膜は、ボロメータ素子の使用温度（約25℃～120℃）内で、相転移点を有さず、相転移に伴うヒステリシスが発生しないことがわかった。また、測定温度27℃近傍で、絶対値が2%以上（最大2.79%）のTCRを有しており、ボロメータ素子としての目標条件（TCRが2～5%/K）を備えることもわかった。c軸配向した二酸化バナジウムの結晶構造は、アルゴン／酸素混合ガスを用いた場合は、1）基板温度：400℃、酸素流量：10ccm、2）基板温度：300℃、酸素流量：5ccmの条件で、又、窒素／酸素混合ガスを用いた場合は、1）基板温度：400℃、酸素流量：60ccm、2）基板温度：300℃、酸素流量：40ccmの条件で得られた。

【0034】表1は、上記4種類のc軸配向した二酸化バナジウム薄膜の特性の比較である。

【0035】

【表1】

酸化バナジウム以外の結晶構造（V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>、V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>等）が混在しているためと考えられる。即ち、アルゴン／酸素混合ガスを用いて、基板温度300℃、酸素流量5ccmの条件で成膜した場合は、二酸化バナジウムの結晶が、V<sub>4</sub>O<sub>9</sub>、V<sub>3</sub>O<sub>7</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の結晶と混在しており、抵抗率が685mΩmとなる。また、アルゴン／酸素混合ガスを用いて、基板温度400℃、酸素流量10cc

mの条件で成膜した場合も、二酸化バナジウムの結晶以外に、 $V_3O_7$ の結晶構造がみられ、抵抗率も45.3  $\Omega$ mと比較的大きいになっている。

【0037】これに対して、窒素/酸素混合ガスを用いて、基板温度300℃、酸素流量40ccmの条件で成膜した場合は、二酸化バナジウムの結晶が殆どで、わずかに $V_4O_9$ の結晶が混在しており、抵抗率は18.5m $\Omega$ mと良好な値となる。また、窒素/酸素混合ガスを用いて、基板温度400℃、酸素流量60ccmの条件で成膜した場合には、二酸化バナジウム以外の結晶以外は認められず、抵抗率も20.5m $\Omega$ mと良好な値となっている。

【0038】このように、アルゴン/酸素混合ガスを用いた場合に比べて、窒素/酸素混合ガスを用いた場合に、他の酸化バナジウムが混在しない良質の二酸化バナジウム薄膜が得られるのは、混合ガス中の酸素の流量比が、アルゴン/酸素混合ガスを用いた場合よりも、窒素/酸素混合ガスを用いた場合の方が大きくなり、酸素ガスの流量制御がより厳密に行えるためと考えられる。即ち、上記c軸配向した $VO_2$ を得る条件では、アルゴン/酸素混合ガスを用いた場合には、総流量200ccmに対して酸素が10ccm又は5ccmと、流量比が非常に小さいのに対し、窒素/酸素混合ガスを用いた場合は、その6～8倍の窒素流量である40ccm又は60ccmとなっているため、流量比の制御がより厳密に行えるためと考えられる。

【0039】このように、アルゴン/酸素混合ガスを用いた場合は、流量比の制御が困難で、作製した酸化バナジウムの膜質の安定性、均一性に問題を生じやすく、デバイス化を考えた場合の支障になる。これに対して、窒素/酸素混合ガスを用いた場合は、膜質が安定で、均一な二酸化バナジウム膜が作製でき、デバイス化への適用が可能となる。

【0040】実施の形態2. 本実施の形態2では、上記実施の形態1に用いたスパッタ装置とは異なるスパッタ装置を用いて、8インチ径の金属バナジウムをターゲットに用い、反応ガスに窒素/酸素混合ガスを用いて、RFマグネトロンスパッタ法により酸化バナジウム膜の作製を行った。酸化バナジウム膜は、実施の形態1の場合と同様に、表面が熱酸化された(酸化膜厚:5000Å)Si基板上に形成した。本実施の形態では、窒素/酸素混合ガスの総流量が50ccmになるように調整した。また、膜形成中の基板温度は、150℃～400℃の範囲で変化させた。スパッタ出力は、800W(ターゲットは3インチφ)、ガス圧は、実施の形態1と同様の7.5mTorrに固定した。

【0041】このように作製した酸化バナジウム膜表面に、図1に示す方法を用いて、白金電極を形成して、4端子法により抵抗率を測定した。また、X線回折により、回折チャートを測定し、ASTM(アメリカ材料試

験協会)のASTMデータより、結晶構造の同定を行った。

【0042】図4に、窒素/酸素混合ガスを用いて形成した酸化バナジウム薄膜と、アルゴン/酸素混合ガスを用いて形成した酸化バナジウム薄膜との室温(27℃)における抵抗率の測定結果を示す。図中、横軸は、総流量に対する酸素流量の流量比、縦軸は抵抗率であり、総流量は50ccm一定とした。図4から明らかなように、窒素/酸素混合ガスでは、上記実施の形態1の場合と同様の傾向を示し、流量比:0.3近傍で、目標の抵抗率(数m $\Omega$ m～数10m $\Omega$ )、及び目標の抵抗変化率(2～5%/K)を得ることができたが、一方、アルゴン/酸素混合ガスでは、流量比:0.05近傍領域から、流量比の増加に伴って抵抗率の増加が顕著に認められ、上記目標の抵抗率を備えた膜を得ることはできなかった。このように、上記実施の形態1に用いた装置では、アルゴン/酸素混合ガスを用いた場合でも、c軸配向した二酸化バナジウム膜を形成することは可能であったが、本実施の形態で用いた装置では、アルゴン/酸素混合ガスを用いて、c軸配向した二酸化バナジウム膜を形成することは困難であり、スパッタ装置等の条件の変化によらず、安定してc軸配向した二酸化バナジウム膜を形成するためには、窒素/酸素混合ガスを用いることが、特に有効であることがわかった。

【0043】図5は、窒素/酸素混合ガスを用いて作製した、抵抗率が数m $\Omega$ m、TCRの絶対値が2.5%/K以上の、良好な特性を有する酸化バナジウム薄膜のXRDチャートである。図中、大きなピーク( $VO_2(001)$ 、 $VO_2(002)$ 、 $VO_2(003)$ )は、全てSi基板表面に対して、垂直な方向にc軸が配向した二酸化バナジウムに起因するものであり、その配向度は、ほぼ100%であった。

【0044】次に、上記試料について、XPSにより、元素及び原子間の化学結合状態の分析を行った。二酸化バナジウム膜内部の結合状態を調べるために、イオンエッチングで表面をエッチングしながら、深さ方向について測定を行った。図6は、XPSチャート(図示せず)のピーク面積より算出した元素組成比である。横軸は、二酸化バナジウム膜の最表面からの深さであり、縦軸は、原子数比である。図6から分かるように、膜表面から内部にかけてバナジウムに対する酸素の組成比は減少するものの、膜内部では、バナジウムと酸素との組成比が、ほぼ1:2であった。また、膜中には、約6%の組成比で、窒素が存在していた。

【0045】図7(a)は、バナジウム( $V_{2p}$ )のXPSチャートであり、図7(b)は、窒素( $N_{1s}$ )のXPSチャートである。図7(a)(b)より、膜内部では、酸素とバナジウムの結合に加え、窒素とバナジウムとの結合も存在していることがわかった。他の同様な特性を示すサンプルについて、同様に、窒素の組成比及



び窒素とバナジウムとの結合の有無を調査したところ、窒素は、組成比が0atm%より大きく、10atm%以下の範囲で存在し、かつ窒素とバナジウムとの結合が存在していることが分かった。

【0046】実施の形態3. 本実施の形態では、実施の形態2で使用した装置を用いて、良好な特性の得られる条件で二酸化バナジウム薄膜を形成し、ボロメータ素子を形成した。図8は、ボロメータ素子の構造図である。かかるボロメータ素子の製造方法は、まず、図8(a)に示すように、表面にSiO<sub>2</sub>膜(5000Å)を形成したシリコン基板上に、TiN膜を形成し、写真製版及びドライエッチングによりTiN膜を加工し、TiN電極を形成した。次に、上記実施の形態2で使用したスパッタ装置を用いて、二酸化バナジウム薄膜を形成し、写真製版及びドライエッチングにより加工し、ボロメータ素子とした。

【0047】ボロメータ素子の電気特性の評価は、TiN電極とTiNの薄膜配線により電気的に接続されたパッド上に針状のプロープで接触を取り、2端子抵抗率を測定することにより行った。TiNを電極として形成した酸化バナジウム膜の抵抗は、酸化バナジウム薄膜の4端子抵抗率から予想される値より非常に大きな値となった(5倍程度)。これは、TiN電極と酸化バナジウム膜との接触部における膜の変質等により、接触抵抗が大きくなったことが原因であると考えられる。そこで、図8(b)に示すように、TiN電極と、二酸化バナジウムとの間に、バッファ層としてPt/Ti膜を挟むことにより、接触抵抗の低減を試みた。

【0048】表2は、Pt/Ti膜の有無によるボロメータ素子の特性を比較したものである。

【0049】

【表2】

電極構成に伴うc軸配向VO<sub>2</sub>組成をもつ酸化バナジウム膜の特性比較

	TiN電極	Pt/Tiコート電極※1	Vコート電極※2
画素抵抗値	174kΩ	35.5kΩ	30.4kΩ
4端子抵抗率	9.9mΩm	9.5mΩm	8.1mΩm
接触抵抗	2×10 <sup>-4</sup> Ω□	8×10 <sup>-7</sup> Ω□	8×10 <sup>-7</sup> Ω□

※1 14サンプルの平均値

※2 5サンプルの平均値

【0050】Pt/Ti膜を、TiN電極と、二酸化バナジウムとの間に挟むことにより(Pt/Tiコート)、画素抵抗値は、4端子抵抗率から算出される値まで減少した。また、接触抵抗も、2×10<sup>-4</sup>Ωから8×10<sup>-7</sup>Ωに低減することができた。従って、かかるPt/Tiバッファ層を設けることにより、TiN電極と酸化バナジウム膜との接触部における膜の変質等を、防止することが可能となる。一方、Ptは、エッチング等の加工が難しいという欠点を有するため、図8(b)に示すように、Pt/Tiの代わりに、酸化バナジウムの構成元素であるとともに、酸素プラズマ等でドライエッチングが可能な金属バナジウムで、上記バッファ層を形成し、同様の測定を行った(Vコート電極)。表2に示すように、バナジウムをバッファ層に用いた場合でも、Pt/Tiと同等以上の効果を得ることが可能である。なお、バッファ層を設けるかわりに、電極をPt又はバナジウムで形成することも可能であり、かかる構造を用いることによっても、接触抵抗の低減を図ることが可能となる。

【0051】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明のボロメータ用検知膜では、抵抗率が数mΩm〜数10mΩm程度で、抵抗率の温度に対する変化率の絶対値が2〜5%/K程度であることに加えて、約25℃から1

25℃の温度領域で、相転移点を有さないため、かかるボロメータ用検知膜を赤外線検知素子に用いた場合に、測定結果がヒステリシスを持たず、高精度な温度測定を行うことが可能となる。

【0052】二酸化バナジウム層が、少なくともバナジウム、酸素、及び窒素を含むことにより、c軸が絶縁性基板の表面に対して垂直な方向に配向する二酸化バナジウム層を安定して得ることが可能となる。

【0053】二酸化バナジウム層が10atm%以下の窒素を含むことにより、c軸が絶縁性基板の表面に対して垂直な方向に配向する二酸化バナジウム層を安定して得ることが可能なる。特に、二酸化バナジウム層は、バナジウム原子と窒素原子との結合を含む構造を有することが好ましい。

【0054】また、本発明にかかるボロメータ用検知膜の製造方法を用いることにより、製造条件の制御が容易となり、安定性、再現性良くボロメータ用検知膜を形成することが可能となる。

【0055】酸素ガスの流量の、総流量に対する比を0.2〜0.4とすることにより、他の結晶構造の混入しない二酸化バナジウム結晶を再現性良く形成できる。

【0056】また、本発明にかかる他のボロメータ用検知膜の製造方法を用いることによっても、製造条件の制御が容易となり、安定性、再現性良くボロメータ用検知

膜を形成することが可能となる。

【0057】かかる方法に窒素ガスを用いることにより、酸素ガスに対する混合率を比較的大きくでき、酸素ガスの流量調整の精度が向上し、所定のボロメータ用検知膜を再現性良く作製することが可能となる。

【0058】絶縁性基板の温度を300～400℃とすることにより、他の結晶構造の混在しない二酸化バナジウム結晶を再現性良く形成できる。

【0059】また、本発明にかかるボロメータ素子を用いることにより、約25℃から125℃の温度領域で、  
10 高精度な温度測定が可能となる。

【0060】ボロメータ素子の電極を白金又はバナジウムから形成することにより、ボロメータ用検知膜と電極との界面における接触抵抗を低減できる。

【0061】電極が窒化チタンから形成される場合は、電極とボロメータ用検知膜との間に、白金又はバナジウムから形成されるバッファ層を備えることにより、ボロメータ用検知膜と窒化チタン電極との界面における接触

抵抗を低減できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態1にかかるボロメータ用検知膜の抵抗率の測定方法である。

【図2】 本発明の実施の形態1にかかるボロメータ用検知膜の抵抗率の温度特性である。

【図3】 本発明の実施の形態1にかかるボロメータ用検知膜のXRD結晶構造解析結果である。

【図4】 本発明の実施の形態2にかかるボロメータ用検知膜の抵抗率の流量比依存性である。

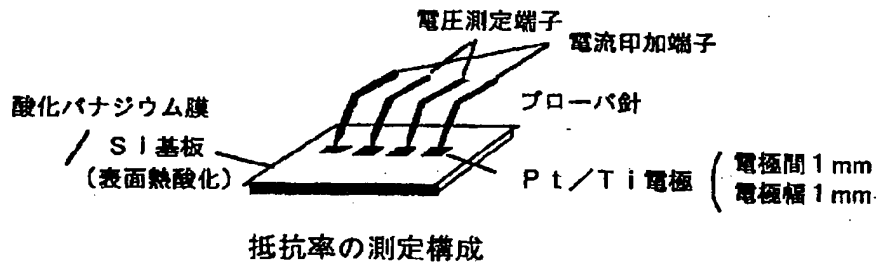
【図5】 本発明の実施の形態2にかかるボロメータ用検知膜のXRDチャートである。

【図6】 本発明の実施の形態2にかかるボロメータ用検知膜のXPS元素分析結果である。

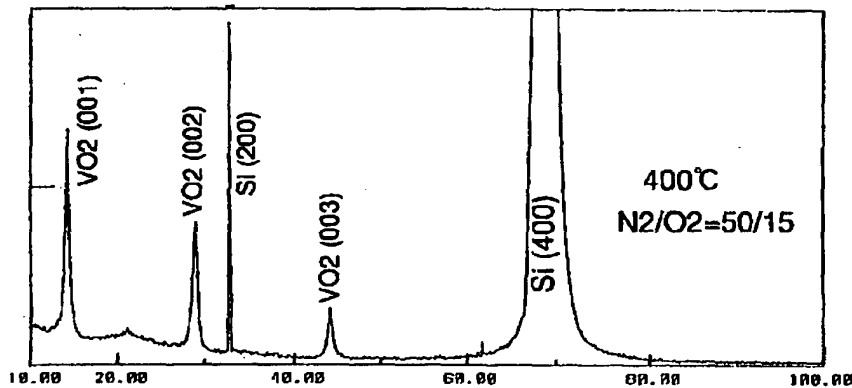
【図7】 本発明の実施の形態2にかかるボロメータ用検知膜のXPSプロファイルである。

【図8】 本発明の実施の形態3にかかるボロメータ素子の構造図である。

【図1】

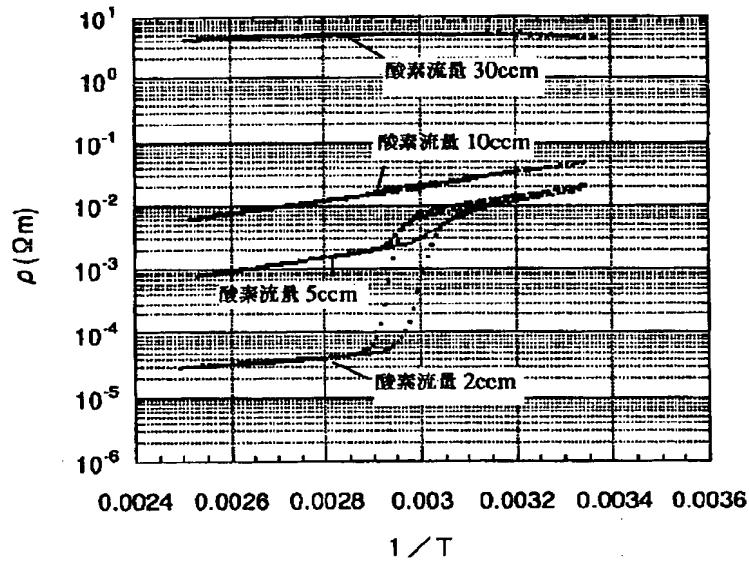
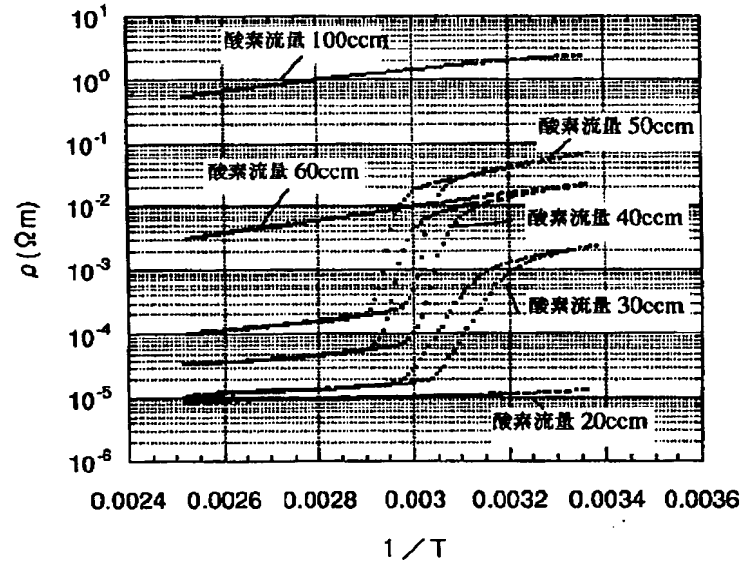


【図5】



c軸配向VO膜2組成をもつ酸化バナジウム膜のXRDチャート

【図2】

a) Ar/O<sub>2</sub>系VO膜 (基板温度400℃)b) N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>系VO膜 (基板温度400℃)

抵抗率の温度特性の比較

【図3】

酸素流量 ccm	2	3	5	10	20	30
基板温度	(Ar+O <sub>2</sub> =200ccm)					
400℃	M相		M相 C軸配向VO <sub>2</sub> V3O7		V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7μm <sup>2</sup> /s
電気特性	転移有		45mΩ・m TCR-2.8%		高抵抗	
300℃	V4O <sub>9</sub> V3O <sub>7</sub> V2O <sub>5</sub>	C軸配向VO <sub>2</sub> V4O <sub>9</sub> V3O <sub>7</sub> V2O <sub>5</sub>			7μm <sup>2</sup> /s	
電気特性	高抵抗	685mΩ・m TCR-2.3%			高抵抗	

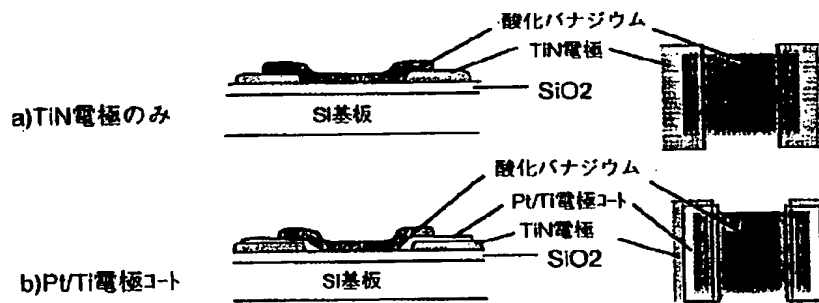
a) Ar/O<sub>2</sub>系

酸素流量 ccm	20	30	40	50	60	100
基板温度	(N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> =200ccm)					
400℃	M相				C軸配向VO <sub>2</sub>	V3O <sub>7</sub>
電気特性	低抵抗	転移有			21mΩ・m TCR-2.8%	高抵抗
300℃	M相		C軸配向VO <sub>2</sub> V4O <sub>9</sub>	V2O <sub>5</sub>	V3O <sub>7</sub> V2O <sub>5</sub>	V2O <sub>5</sub>
電気特性	低抵抗	転移有	18mΩ・m TCR-2.8%	高抵抗		

b) N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>系

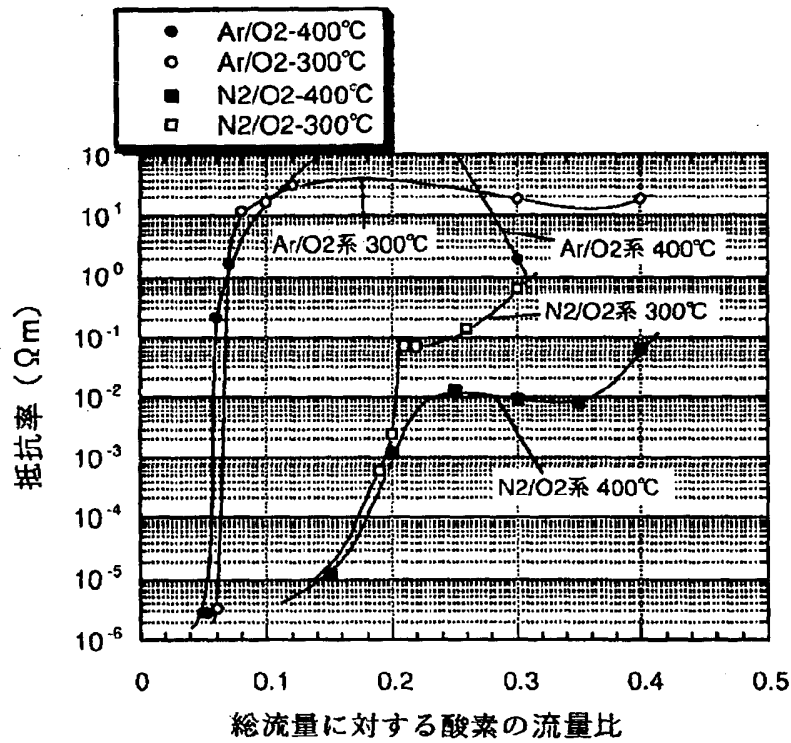
## XRDによる結晶構造解析

【図8】



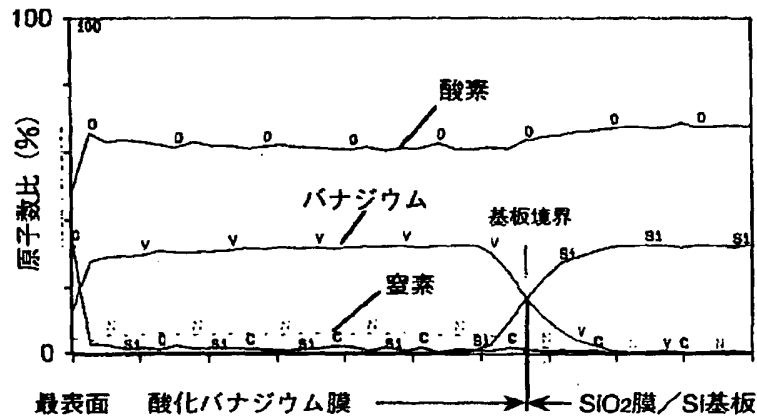
ボロメータ素子膜構成

【図4】



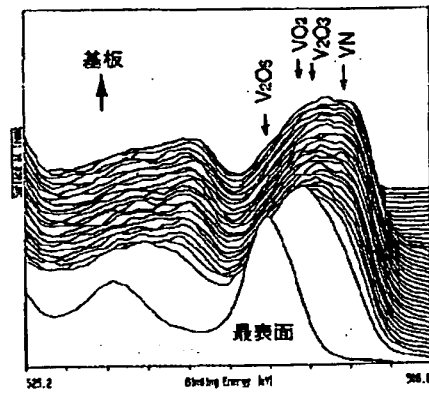
Ar/O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>ガス導入系の抵抗率の比較  
300 Kにて測定

【図6】

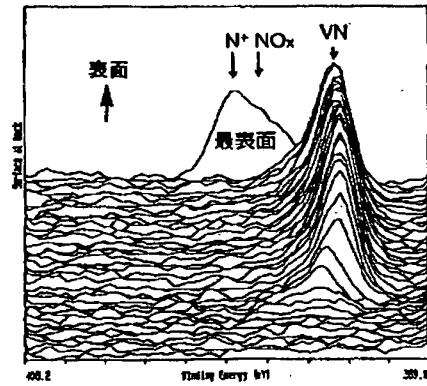


XPSによる深さ方向元素分析

【図 7】



(a) V 2pのXPS深さ方向プロファイル



(b) N 1sのXPS深さ方向プロファイル

## XPSチャート

フロントページの続き

(72)発明者 内川 英興  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内

(72)発明者 松野 繁  
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三  
菱電機株式会社内